

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004385577

WPI Acc No: 1985-212455/\*198535\*

XRAM Acc No: C85-092301

XRPX Acc No: N85-159485

**Electrophotographic photoreceptor - comprising electroconductive support, amorphous silicon, layer and non-crystalline layer contg. carbon and halogen**

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF )

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 60012554	A	19850122	JP 83121387	A	19830704	198535 B
US 4559289	A	19851217	US 84627693	A	19840703	198602

Priority Applications (No Type Date): JP 83121387 A 19830704

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 60012554	A		6		

Abstract (Basic): JP 60012554 A

A layer made of non-crystalline material including carbon atom and halogen atom, is formed on photoconductive non-crystalline (amorphous) silicon layer formed on electrically conductive supporting member.

USE/ADVANTAGE - The lowering of the resolving power caused by corona discharge at high temp. and high humidity, found to occur in conventional photoreceptor composed of only electrically conductive substrate and amorphous silicon photoconductive layer, can be prevented. In particular the lowering of the resolving power caused by corona discharge for a long time (about 30-60 minutes) can be completely prevented.

0/0

Abstract (Equivalent): US 4559289 A

Electrophotographic light sensitive material has a conductive support and an amorphous Si photoconductive layer (I) also contg. H and/or halogen. There is also a layer of amorphous material (II) consisting of C and halogen on the photoconductive layer, and between (I) and (II) is a low photoconductivity amorphous Si overcoat layer contg. C.

Pref. the overcoat layer contains 5-90 atom % C and the layer is 0.005-0.3 micron thick.

ADVANTAGE - Resolving power is not reduced when exposed to corona discharge esp. negative corona discharge under high temp./humidity conditions. (6pp)

Title Terms: ELECTROPHOTOGRAPHIC; PHOTORECEIVER; COMPRISE;

ELECTROCONDUCTING; SUPPORT; AMORPHOUS; SILICON; LAYER; NON; CRYSTAL;

LAYER; CONTAIN; CARBON; HALOGEN

Derwent Class: G08; P84; S06

International Patent Class (Additional): G03G-005/08; G03G-015/04

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): G06-E04; G06-F07

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A01A2; S06-A01B

Derwent Registry Numbers: 1666-U; 1669-U



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—12554

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号  
G 03 G 5/08 1 0 5 7447--2H  
5/14 1 0 3 7381--2H

⑬ 公開 昭和60年(1985) 1月22日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 電子写真用感光体

⑮ 特 願 昭58—121387

⑯ 出 願 昭58(1983) 7月4日

⑰ 発 明 者 砂川寛

神奈川県足柄上郡開成町宮台79  
8番地富士写真フイルム株式会  
社内

⑱ 発 明 者 川尻和廣

神奈川県足柄上郡開成町宮台79  
8番地富士写真フイルム株式会  
社内

⑲ 発 明 者 木戸啓四郎

神奈川県足柄上郡開成町宮台79  
8番地富士写真フイルム株式会  
社内

⑳ 発 明 者 飯島俊雄

神奈川県足柄上郡開成町宮台79  
8番地富士写真フイルム株式会  
社内

㉑ 発 明 者 野崎信春

神奈川県足柄上郡開成町宮台79  
8番地富士写真フイルム株式会  
社内

㉒ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社  
南足柄市中沼210番地

明 細 書

1. 発明の名称 電子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

導電性支持体および該支持体上に存在するケイ素原子を含有する非晶質シリコンからなる光導電性層からなる電子写真用感光体において、該光導電性層の支持体と反対の側に少なくとも炭素およびハロゲン原子を含む非晶質材料からなる層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真用感光体に関するものである。さらに詳しくは本発明は、非晶質シリコンを光導電体として利用した電子写真用感光体の改良に関するものである。

従来において、電子写真用感光体の光導電性層の形成に用いられる光導電性物質としては、非晶質セレン、セレン合金、金属化合物半導体（たとえば、カドミウムや亜鉛等の硫化物、硫化物、セレン化合物等）などの無機物、そしてポリビニルカルbazon等の有機ポリマーや色素、顔料等の有

機化合物などが知られていたが、近年になつては電子写真用感光体の光導電性層の形成に光導電性の非晶質（アモルファス）シリコンを用いる技術も提案されている。

非晶質シリコンからなる電子写真用感光体の光導電性層を形成する方法としては、たとえば、粉末状の非晶質シリコンをバインダーに分散させて光導電性層を形成する方法、シランもしくはシラン誘導体などの含ケイ素気体をグロー放電により分解し、これを導電性支持体に積層する方法などが知られており、それらは一般に、導電性支持体の上にケイ素原子と水素原子および/またはハロゲン原子を含有する非晶質シリコンからなる光導電性層が積層された基本構成からなっている。

しかしながら、単に導電性支持体と非晶質シリコン光導電性層のみからなる電子写真用感光体は実用上問題となる種々の欠点を有している。

その一つとして高温高湿の状態（例えば日本の盛夏時の気候）でコロナ放電、特に負のコロナ放電をおこなうと、著しい解像力の低下がおこる。

この解像力の低下は特開昭57-113531や特開昭57-7773にみられるような非晶質シリコンの上にオーバーコート層を設けて非晶質シリコンの酸化膜の発生を防止しても発生するので、非晶質シリコンの酸化膜発生によつて生ずる解像力の低下とは全く異なるものである。

このような高温高湿下での解像力の低下、ボケの発生は電子写真においては致命的なものであり、このような欠点の改良が望まれていた。

本発明の目的は上記のような欠点を改良するものであり、特に高温高湿下におけるコロナ放電に基づく解像力の低下を改良するものである。

上記の目的は導電性支持体および該支持体上に存在するケイ素原子を含有する非晶質シリコンからなる光導電性層からなる電子写真用感光体において、該光導電性層の支持体と反対の側に少なくとも炭素およびハロゲン原子を含む非晶質材料からなる層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体により達成される。

上記の非晶質材料からなる層(以下単に本発明

- 3 -

既に公知である。

その具体的な構成および製造法の例としては、アルミニウム、クロム、鉄などの導電性金属、あるいはそれらの合金(たとえば、ステンレススチール)などのシートに、グロー放電、スパッタリング法、CVD法、あるいはイオンプレーティング法などを利用し、ケイ素および水素を含有する化合物もしくはそれらの混合物などから非晶質シリコン光導電性層を形成する方法を挙げることができる。

以下においては、非晶質シリコン光導電性層を感光材料として利用する電子写真用感光体の代表的な製造法のひとつであるグロー放電を利用した製造法を例にとつて本発明を説明する。

グロー放電を利用して非晶質シリコン光導電性層を形成する方法は、一般にケイ素原子と水素原子(および/またはハロゲン原子)を有するシランもしくはシラン誘導体のような気体状化合物を導電性支持体に接触させながら、その気体中でグロー放電を発生させることにより、その化合物を

- 5 -

の層(という)は感光体の支持体と反対側の最外層に存在すれば、本発明の目的は完全に達せられ、本発明の層と光導電性層との間に別の目的のための中間層(例えば炭素原子を含有する非晶質シリコンからなる層(炭素原子の含有量は問わない))を設けても差しつかえないし、この場合にはこの中間層を設けたことによる性能の向上効果を発揮させることができ特に有利である。

本発明により高温高湿の環境下においてコロナ放電を起した場合に発生する解像力低下を防止できる。具体的には30分〜60分程度の長時間のコロナ放電によつて発生する解像力低下を完全に防止することができる。

以下に本発明を詳しく説明する。

非晶質シリコンからなる光導電性層を感光材料として利用する電子写真用感光体は、基本的に導電性支持体および該支持体の上に積層されたケイ素原子と水素原子を含有する非晶質シリコンからなる光導電性層とから構成される電子写真用感光体の構成を有しており、その構成および製造法は

- 4 -

分解させて支持体上に非晶質シリコンを積層させる操作からなる。

上記の方法で用いられるシランもしくはシラン誘導体の例としては、シラン、ジシラン、トリシラン、テトラシラン、シリコエチレン、シリコアセチレン、ジシロキサン、シリアルミン、モノクロルシラン、ジクロルシラン、トリクロルシラン、テトラクロルシラン、ヘキサクロルシラン、オクタクロルトリシラン、デカクロルテトラシラン、ドデカクロルペンタシラン、モノフルオルシラン、ジフルオルシラン、トリフルオルシラン、テトラフルオルシラン、ヘキサフルオルシラン、オクタフルオルトリシラン、モノブромシラン、ジブромシラン、トリブромシラン、テトラブромシラン、ヘキサブромシラン、オクタブромトリシラン、モノヨードシラン、ジヨードシラン、トリヨードシラン、テトラヨードシラン、ヘキサヨードシラン、オクタヨードトリシラン、および一分子中にケイ素原子と二以上のハロゲン原子を含む化合物(たとえば、 $\text{SiBrCl}_3$ 、

- 6 -

$\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_2)$ などを挙げることができる。これらの化合物は単独もしくは混合して用いることができ、また更に必要により水素ガスを併用することもできる。

これらのケイ素含有化合物をグロー放電により分解して導電性支持体表面に非晶質シリコンを積層する方法としては、たとえば、ベルジャーなど高密封性容器内に表面を清浄にした導電性支持体を入れ、まず容器内を減圧にしてその導電性支持体の表面でグロー放電を行なうことにより、該支持体表面に吸着されているガスを除去し、次に、該容器内にシラン( $\text{SiH}_4$ )などのケイ素原子含有化合物のガスを導入し、高真空中に該支持体の表面でグロー放電を行なうことにより、ケイ素原子含有化合物を分解して、該支持体表面に非晶質シリコン層を形成させる方法を挙げることができる。このようにして形成される非晶質シリコンからなる光導電性層の層厚は、通常は $5\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲から選ばれる。

本発明の電子写真用感光体においては、上記の

- 7 -

ト層の層厚は通常は $0.005\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲から選ばれる。

ここで利用されるケイ素原子含有化合物の例としては、前述の光導電性層の形成に利用され得るケイ素原子含有化合物を挙げることができる。

また、炭素原子含有化合物の例としては、メタン、エタン、プロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、エチレン、プロピレン、*n*-ブテン、イソブチレン、*n*-ペンテン、*isopentene*、アセチレン、メチルアセチレン、ブテンなどの炭素数 $1\sim 5$ の炭化水素、およびフッ化メチル、フッ化エチル、フッ化プロピル、塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、臭化エチル、ヨウ化メチル、ジフルオロメタン、ジクロロメタン、ヘキサフルオロエタンなどのハロゲン化アルキルを挙げることができる。これらの化合物は単独でも、あるいは混合物としても用いることができる。

本発明の層は前記の低光導電性オーバーコート層に準じて作製することができる。すなわちケイ

- 8 -

素原子含有化合物のガスの代りに水素ガスをハロゲン原子および炭素原子を含有する化合物のガスと混合し、この混合ガスの中でグロー放電をする以外は、前記の低光導電性オーバーコート層の作製方法と同じ方法で本発明の層を作製することができる。ここで水素ガスとハロゲン原子および炭素原子含有化合物のガスのフロー量の比は $2:8$ から $8:2$ 、好ましくは $3:7$ から $7:3$ である。

このようにして形成される炭素原子を含有する非晶質シリコンからなるオーバーコート層は、たとえば、次のようにして形成することができる。上記のようにしてベルジャーなどの容器内において、支持体上に形成された非晶質シリコン光導電性層をそのまま保持しながら、該容器内にケイ素原子含有化合物のガスとともに炭素原子を含有する化合物(フッ素原子も含まれていることが望ましい)のガスを一定量導入し、高真空中に該光導電性層の表面でグロー放電を行なうことにより、ケイ素原子含有化合物と炭素原子含有化合物とを分解して、該光導電性層の表面に前記に規定された量の炭素原子を含有する非晶質シリコンからなる低光導電性オーバーコート層を形成する。このようにして形成される炭素原子を含有する非晶質シリコンからなるオーバーコー

- 9 -

ト層の層厚は通常は $0.005\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲から選ばれる。

ここで利用されるハロゲン原子および炭素原子を含有する化合物の例としてはフッ化メチル、フッ化エチル、フッ化プロピル、塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、臭化エチル、ヨウ化メチル、フッ化エチレン、塩化メチレン、ヘキサフルオロエタンなどのハロゲン化アルキルがある。ハロゲン化アルキルのうち本発明の効果の点で特に好ましいのはフッ化アルキルであり、その中でも特にヘキサフルオロエタンが好ましい。

本発明の層の厚みは単原子膜相当の厚みから $30\mu$ であり、好ましくは $3\mu$ 以下である。

【実施例1】

- 10 -

真空系、ガス供給配管系、ガスリーク系、ヒーター、グロー放電装置などを備えたベルジャー型の非晶質シリコン製造用グロー放電装置を用いて以下の操作を行なった。

表面を研磨したアルミニウム製ドラム(支持体: 外径 $120\text{ mm}$ 、長さ $410\text{ mm}$ )をベルジャー内の回転支持台上の石英板にセットしたのち、ベルジャーの内部を排気し、またベルジャーに備えられたガス配管系内も排気して、これらの系内の真空度を約 $3 \times 10^{-5}$  トール( $\text{mmHg}$ )とした。

次に、アルミニウム製ドラムをベルジャー内部に備えられたヒーターにより温度を $250^\circ\text{C}$ に制御しながら加熱した。なお、温度の制御はアルメクロメル熱電対によつてドラムの温度を測定しながら行なった。

次に、リークバルブを備かに開き、ベルジャー内の真空度を約 $0.3$  トールになるように調整し、負の脈流高圧電源(以後、高圧電源と略記する)によりアルミニウム製ドラムとガス吹き出し板との間で $30\text{ W}$ のグロー放電を $5$ 分間行ない、ドラ

- 1 / -

ベルジャーの内部の真空度が $1 \times 10^{-5}$  トールになつたところで、 $\text{SiH}_4$ ガス供給配管系のマスフローメーターを $30\text{ cc/分}$ にまた $\text{C}_2\text{F}_6$ ガス供給配管系のマスフローメーターを $8\text{ cc/分}$ に調整し、ベルジャー内にこれらのガスを供給した。次いでベルジャー内の真空度が $5 \times 10^{-3}$  トールになつた時点で、 $\text{SiH}_4$ ガス供給配管系のマスフローメーターを $150\text{ cc/分}$ に、また $\text{C}_2\text{F}_6$ ガス供給配管系のマスフローメーターを $32\text{ cc/分}$ に調整した。それらのガスの流量が設定値になつたところでバイパスバルブを利用してベルジャー内の圧力を $4.5 \times 10^{-1}$  トールにした。

次に、高圧電源により入力電力 $100\text{ W}$ でグロー放電を $6$ 分間実施し、オーバーコート層の形成を行なった。

高圧電源を切つて、グロー放電を終了させたのち、ベルジャー内の圧力が $5 \times 10^{-2}$  トールになつた時点で、さらに真空度を $1 \times 10^{-5}$  トールとして $10$ 分間排気を行なった。次いで、ヒ

- 1 / 3 -

ムの表面に吸着されているガスを除去した。高圧電源を切つて、リークバルブを閉じたのち、再びベルジャー内部を約 $1 \times 10^{-5}$  トールの真空度とした。

次いで、 $290$ 容積 $\text{ppm}$ 水素希釈の $\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ (以後、 $\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ と略記する)をガス供給配管系から、マスフローメーターで流量を調節しながら $4\text{ cc/分}$ ( $\text{SCCM}$ )の流量にて供給した。また $\text{SiH}_4$ ガス供給配管系のバルブを徐々に開き、マスフローメーターで流量を調節しながら $150\text{ cc/分}$ の流量にて供給した。なお、この操作においてベルジャー内圧力をバイパスバルブの調整により $4.5 \times 10^{-1}$  トールにした。

供給ガスの流量が一定になつたところで、回転しているドラムとガス吹き出し板との間で、入力電力 $100\text{ W}$ でグロー放電を $5$ 時間行ない、非晶質シリコン光導電性層の形成を行なった。

次に、オーバーコート層の形成を開始する前にガス供給配管系を閉じ、ベルジャーの内部の真空度を $1 \times 10^{-5}$  トールにした。

- 1 / 2 -

ターを切りドラムの温度を $100^\circ\text{C}$ にし、ドラム温度を $100^\circ\text{C}$ に制御しながら $\text{H}_2$ をガス供給配管系から、マスフローメーターで流量を調節しながら、 $40\text{ cc/分}$ の流量にて供給した。次に、 $\text{C}_2\text{F}_6$ ガス供給配管系のバルブを徐々に開き、マスフローメーターで流量しながら $40\text{ cc/分}$ の流量にて供給した。なお、この操作においてベルジャー内圧力をバイパスバルブの調整により、 $4.5 \times 10^{-1}$  トールにした。

供給ガスの流量が一定になつたところで回転しているドラムとガス吹き出し板との間で、入力 $50\text{ W}$ 、 $100\text{ KHz}$ の交流電界を印加することによりグロー放電を $20$ 分間おこない表面改質層の形成をおこなつた。

高圧電源を切つて、グロー放電を終了させたのち、ベルジャー内の圧力が $5 \times 10^{-2}$  トールになつた時点で、さらに真空度を $1 \times 10^{-5}$  トールとして $10$ 分間排気を行なった。次いで、ヒーターを切り、ドラムの温度が $100^\circ\text{C}$ になるのを待つて、ドラムをベルジャー内から取り出した。

- 1 / 4 -

こうして作製した感光体を(A)とする。

次に、感光体(A)を作製する場合において、表面改質層の形成時に、 $C_2F_6$ 流量を50cc/分、 $H_2$ 流量を30cc/分、供給して作成された感光体を(B)とする。

また、 $C_2F_6$ 流量を30cc/分、 $H_2$ 流量を50cc/分供給して、表面改質層を形成した感光体を(C)とする。

また、感光体Aを作製する場合、表面改質層を全く形成させない感光体を(D)とする。

感光体Aのオーバーコート層のC/SI+C(原子%)の値は33%であった。それぞれの感光体(A)(B)(C)(D)について、温度30°C、相対湿度85%のもと帯電露光の実験により、プラス6kV、帯電時間0.08秒のコロナ放電を行ない、直ちに面露光を1.5Lux・Sec行なつた。そして、マイナス荷電性のトナーとキャリアーとからなる乾式現像剤を磁気ブラシ法によつて感光体のドラム表面にのせ、プラスのコロナ放電により転写紙上に転写したところ極

- 15 -

表1に示すように、表面改質層を設けた感光体(A)(B)(C)は、30°C、85%の環境下のマイナスコロナ帯電後においても十分な解像力を示したが、表面改質層を設けていない感光体(D)はマイナスコロナ帯電を10分間おこなうことにより、解像力が著しく劣化した。

同様に回転式帯電装置によりプラス6kVでコロナ帯電劣化テストをおこなつた。結果を表2に示す。

表 2 プラスコロナ帯電後の解像力

プラス帯電時間	10分	30分	60分
感光体(A)	6LP/mm	6LP/mm	6LP/mm
(B)	6LP/mm	6LP/mm	6LP/mm
(C)	6	6	6
(D)	2	0	0

表2に示すように、プラスコロナ帯電後においても感光体(A)(B)(C)(D)は、優秀な

- 17 -

めて鮮明な高解像力高感度の画像が得られた。

つぎに、温度30°C、相対湿度85%のもと、コロナ帯電劣化テストを次のようにおこなつた。それぞれの感光体(A)(B)(C)(D)を回転式帯電テスト装置に装荷し、毎分40回転で回転させながらマイナス6kVの印加コロナ帯電を10~30分間おこなつた後、同じ環境下で上記の画像形成プロセスにより、コピー画像を得、その解像力(シャープネス)を調べた。結果を表1に示す。

表 1 マイナスコロナ帯電後の解像力

マイナスコロナ帯電時間	10分	30分
感光体A	6LP/mm	6LP/mm
B	6	6
C	6	6
D	0	0

表中の数字は識別可能な1mm中の線の数

- 16 -

解像力を示したが表面改質層を設けていない感光体(D)は、プラス6kVコロナ帯電を10分間おこなうことにより、解像力が著しく劣化した。

## 実施例2

実施例1におけるオーバーコート層の形成において、 $SiH_4$ ガスのマスフローメーターを150cc/分から60cc/分に、 $C_2F_6$ ガスのそれを32cc/分から40cc/分に調整した以外は実施例1の感光体Aおよび感光体Dと全く同様にして感光体(E)(F)を作製した。

この感光体のオーバーコート層のC/SI+C(原子%)は57%であった。

この感光体に温度30°C、相対湿度85%の条件下で10分間マイナスコロナ放電をした後、実施例1と同様にして解像力を測定した。結果は表3のとおりであった。

- 18 -

表 3

マイナスコロナ帯電時間	10分
感光体 E	62p/na
F	0.1

オーバーコート層の炭素の割合が高くても本発明の効果のあらわれることが従来より明らかである。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

— 19 —